



⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 199 03 306 A 1

⑤ Int. Cl. 7:
C 07 F 17/00
C 07 F 19/00
C 07 F 7/30
C 07 F 7/22
C 08 F 4/64

⑪ Aktenzeichen: 199 03 306.4
⑫ Anmeldetag: 28. 1. 1999
⑬ Offenlegungstag: 3. 8. 2000

DE 199 03 306 A 1

⑪ Anmelder:
Targor GmbH, 55116 Mainz, DE

⑫ Erfinder:
Schottek, Jörg, Dr., 60486 Frankfurt, DE; Kratzer,
Roland, Dr., 65830 Kriftel, DE; Winter, Andreas, Dr.,
61479 Glashütten, DE; Fraaije, Volker, Dr., 60325
Frankfurt, DE; Brekner, Michael-Joachim, Dr., 60529
Frankfurt, DE; Oberhoff, Markus, Dr., 48151
Münster, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑮ Organometallverbindung, Katalysatorsystem enthaltend diese Organometallverbindung und seine Verwendung
⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft speziell substituierte Metallocene und entsprechende hochaktive geträgerete Katalysatorsysteme, die vorteilhaft bei der Olefinpolymerisation eingesetzt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Polymere, die mit den geträgerten Katalysatorsystemen hergestellt werden.

DE 199 03 306 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft speziell substituierte Metallocene und entsprechende hochaktive geträgerete Katalysatorsysteme, die vorteilhaft bei der Olefinpolymerisation eingesetzt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Polymere, die mit den geträgereten Katalysatorsystemen hergestellt werden.

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von löslichen, homogenen Katalysatorsystemen, bestehend aus einer Übergangsmetallkomponente vom Typ eines Metallocens und einer Cokatalysator-Komponente vom Typ eines Aluminoxans, einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung sind bekannt. Diese Katalysatoren liefern bei hoher Aktivität Polymere und Copolymere mit enger Molmassenverteilung.

Bei Polymerisationsverfahren mit löslichen, homogenen Katalysatorsystemen bilden sich starke Beläge an Reaktorwänden und Rührer aus, wenn das Polymer als Feststoff anfällt. Diese Beläge entstehen immer dann durch Agglomeration der Polymerpartikel, wenn Metallocen und/oder Cokatalysator gelöst in der Suspension vorliegen. Derartige Beläge in den Reaktorsystemen müssen regelmäßig entfernt werden, da diese rasch erhebliche Stärken erreichen, eine hohe Festigkeit besitzen und den Wärmeaustausch zum Kühlmedium verhindern. Industriell in modernen Polymerisationsverfahren, beispielsweise in flüssigem Monomer oder in der Gasphase, sind solche homogenen Katalysatorsysteme nicht einsetzbar.

Zur Vermeidung von Belagsbildung im Reaktor sind geträgerete Katalysatorsysteme vorgeschlagen worden, bei denen das Metallocen und/oder die als Cokatalysator dienende Aluminiumverbindung auf einem anorganischen Trägermaterial fixiert werden.

Aus EP-A 0 576 970, EP-A 0 659 756 und EP-A 0 659 757 sind Metallocene und entsprechende geträgerete Katalysatorsysteme bekannt.

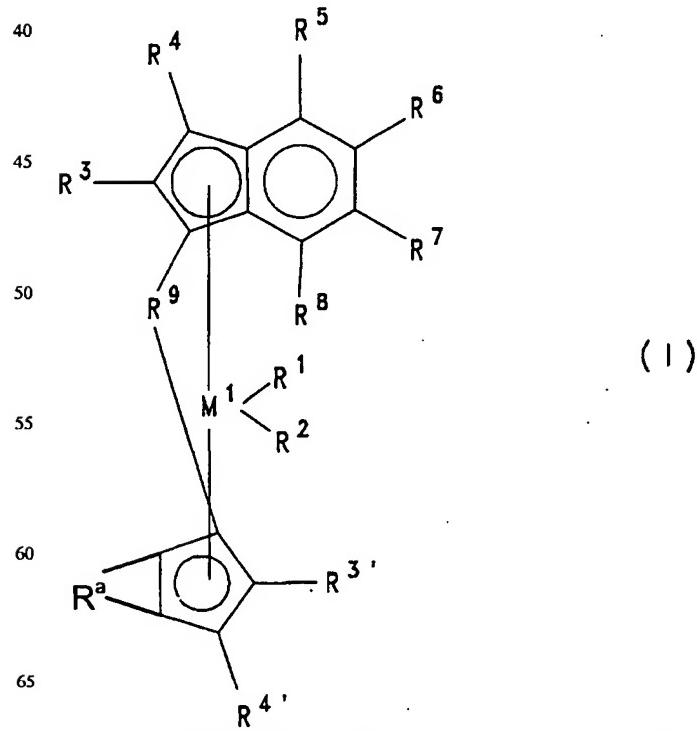
Zur Absenkung von Katalysatorrestgehalten im Polymer und aus Kostengründen ist eine Verbesserung der Katalysatoraktivitäten wünschenswert.

Durch eine Erhöhung der Beladung des Trägers mit Wirksubstanzen (Metallocenkomponente(n), Cokatalysator(en) und gegebenenfalls Additive) lassen sich die Katalysatoraktivitäten erhöhen, gleichzeitig neigen solche Katalysatoren aber zu starker Belagsbildung und sind industriell nicht einsetzbar.

Es bestand somit die Aufgabe, spezielle Metallocene sowie geträgerete Metallocenkatalysatorsysteme bereitzustellen, die auch bei hoher Katalysatoraktivität, entsprechend hoher Belegung mit Wirksubstanzen, unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen eine belagsfreie Polymerisation ermöglichen und Polymere mit hohem Schmelzpunkt und hoher Molmasse liefern. Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch ein speziell substituiertes Metallocen, ein geträgeretes Katalysatorsystem, das mindestens ein speziell substituiertes Metallocen, mindestens einen Cokatalysator, mindestens einen Träger und gegebenenfalls mindestens eine weitere Additivkomponente enthält, gelöst.

Das Katalysatorsystem wird erfindungsgemäß hergestellt, indem mindestens ein speziell substituiertes Metallocen, mindestens ein Cokatalysator und mindestens ein Träger und gegebenenfalls mindestens eine weitere Additivkomponente gemischt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Metallocen, welches auch als Metallocenkomponente im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem eingesetzt wird, handelt es sich um eine Verbindung der nachstehenden Formel I



worin M1 ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und

DE 199 03 306 A 1

ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine NR¹²₂-Gruppe, wobei R¹² eine C₁ bis C₁₀-Alkylgruppe oder C₆ bis C₁₄-Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten, R³, R⁴, R⁶, R⁷ und R⁸ sowie R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die teilhalogeniert, halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z. B. eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine Si(R¹³)₃⁻, N(R¹³)₂⁻, SR¹³⁻ oder OR¹³⁻ Gruppe bedeuten, mit R¹³ in der Bedeutung von R⁴, mit der Maßgabe, daß R³ von Wasserstoff verschieden ist, R³ und R⁴ auch cyclisch verbunden sein können, und R⁵ eine C₆ bis C₄₀-Arylgruppe die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenytring einen Substituenten R¹⁴ trägt, bedeutet,

5

10

15

20

25

30

35

40

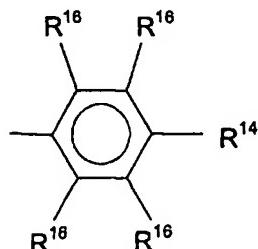
45

50

55

60

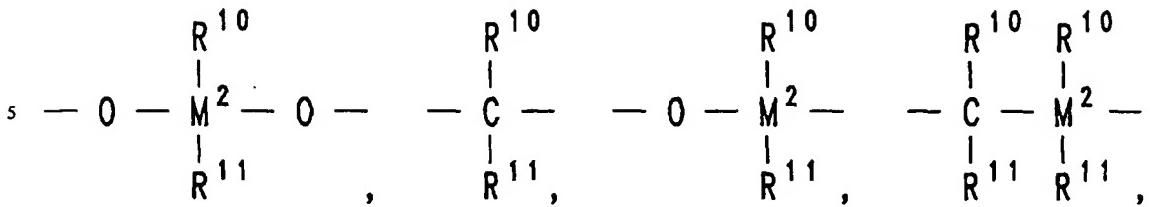
65



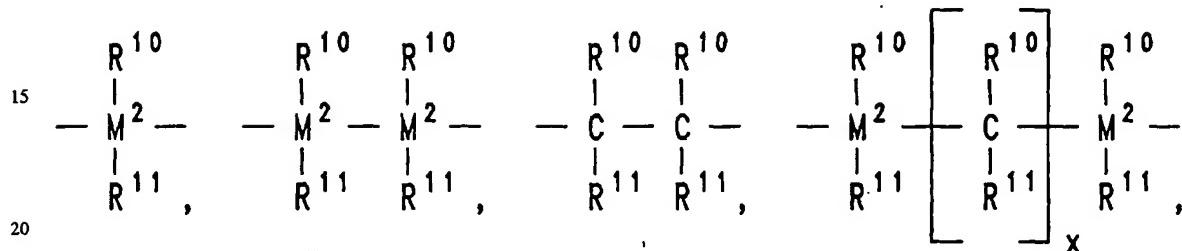
wobei

R¹⁴ ein Halogenatom F, Cl oder Br, ein C₁ bis C₂₀-Alkylrest, ein C₂ bis C₂₀-Alkenylrest, ein C₆ bis C₂₄-Arylrest, ein C₇ bis C₄₀-Arylalkylrest, ein C₇ bis C₄₀-Alkylarylrest, ein C₈ bis C₄₀-Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor, Chlor oder Brom halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -N(R¹⁵)₂, -P(R¹⁵)₂, -SR¹⁵, -OR¹⁵, Si(R¹⁵)₃, -[N(R¹⁵)₃]⁺ oder -[P(R¹⁵)₃]⁺ bedeutet mit R¹⁵ in der Bedeutung von R⁴, die Reste R¹⁶ trotz gleicher Indizierung gleich oder verschieden sein können und die Bedeutung von R¹⁴ oder Wasserstoff haben und jeweils benachbarte Reste R¹⁶ auch cyclisch verbunden sein können, oder einer oder mehrere der Reste R¹⁶ bilden mit den Resten R⁶ oder R⁴ und/oder R¹⁴ eine cyclische Verknüpfung, mit der Maßgabe, daß R¹⁴ auch Wasserstoff sein kann, wenn mindestens einer der Reste R¹⁶ von Wasserstoff verschieden ist,

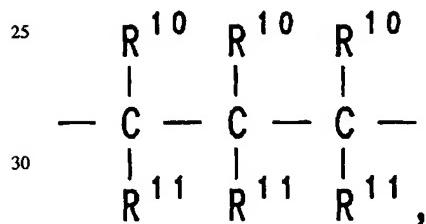
R⁹ bedeutet eine Verbrückung



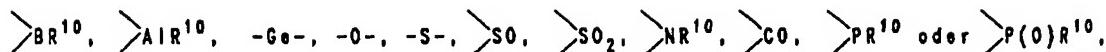
10



20



35



40

wobei

R^{10}, R^{11} auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -heteroatomhaltige Kohlenwasserstoff-Gruppe oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, wie eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkyl-, eine C_1 - C_{10} -Alkoxy-, eine C_5 - C_{14} -Aryl-, eine C_6 - C_{10} -Fluoraryl-, eine C_6 - C_{16} -Aryloxy-, eine C_2 - C_{10} -Alkenyl-, eine C_7 - C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7 - G_{40} -Alkyaryl-, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine $N(R^{17})_2$, $-P(R^{17})_2$, $-SR^{17}$, $-OR^{17}$, $-SiR_3^{17}$, $[N(R^{17})_3]^+$ oder $-[P(R^{17})_3]^+$ bedeuten mit R^{17} in der Bedeutung von R^4 , oder

R^{10} und R^{11} bilden jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe,

x bedeutet eine ganze Zahl von 0 bis 18,

M^2 bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn, und unter heteroatomhaltigen Kohlenwasserstoffgruppen sind Kohlenwasserstoffe zu verstehen, die mindestens ein Element der Gruppen 13 bis 16 des Periodensystems der Elemente enthalten. R^9 kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.

R^a bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, die auch mit einem oder mehreren Resten in der Bedeutung von R^3 substituiert sein können, wobei der Rest R^a als solcher mindestens ein Heteroatom aus den Gruppen 13, 14, 15 oder 16 des Periodensystems der Elemente enthält.

In der vorstehenden Bedeutung R^a bedeutet dies, daß das Heteroatom in dem Ringsystem als solches eingebaut vorliegt. Sollte das Ringsystem bereits mindestens ein Heteroatom beinhalten, so können auch ein oder mehrere Reste R^3 ein Heteroatom enthalten.

Die den Verbindungen der Formel I entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydroindenylanaloga sind ebenfalls von Bedeutung.

In Formel I gilt bevorzugt, daß

M^1 Zirkonium, Hafnium oder Titan ist.

R^1 und R^2 gleich sind und für Methyl, Dimethylamid, Dibenzyl oder Chlor stehen,

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoffgruppe, die teilhalogeniert, halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z. B. eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkyarylgruppe bedeuten,

$R^9 R^{10} R^{11} Si=$, $R^{10} R^{11} Ge=$, $R^{10} R^{11} C=$ oder $-(R^{10} R^{11} C-CR^{10} R^{11})-$ bedeutet, wobei R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl bedeuten,

DE 199 03 306 A 1

R⁵ eine C₆ bis C₂₀-Arylgruppe bedeutet, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenyrling einen Substituenten R¹⁴ trägt, und R¹⁴ ein C₁ bis C₁₀-Alkylrest, ein C₂ bis C₁₀-Alkenylrest, ein C₆ bis C₁₈-Arylrest, ein C₇ bis C₂₀-Arylalkylrest, ein C₇ bis C₂₀-Alkylarylrest, ein C₈ bis C₂₀-Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -N(R¹⁵)₂, -P(R¹⁵)₂, -SR¹⁵, -Si(R¹⁵)₃, -[N(R¹⁵)₃]⁺ oder -[P(R¹⁵)₃]⁺ bedeuten, mit R¹⁵ in der Bedeutung von R⁴, und die Reste R¹⁶ gleich oder verschieden sind und Fluor, Chlor, Wasserstoff, einen C₁ bis C₁₀-Alkylrest, der auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein kann, einen C₆ bis C₁₈-Arylrest oder einen C₂ bis C₁₀-Alkenylrest bedeuten, oder benachbarte Reste R¹⁶ cyclisch verbunden sind.

R^a bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen die auch mit Resten in der Bedeutung von R³ substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe B, Al, Si, Sn, N, P, O oder S enthält.

In Formel I gilt ganz besonders bevorzugt, daß

M¹ Zirkonium ist,

R¹ und R² gleich sind und für Methyl oder Chlor stehen,

R³ und R^{3'} gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z. B. eine C¹-C¹⁰-Alkylgruppe, C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten, R⁹R¹⁰R¹¹Si=, R¹⁰R¹¹C= oder -(R¹⁰P¹¹C-CR¹⁰R¹¹)- ist, worin R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl, Methyl oder Ethyl bedeuten, die Reste, R⁴, R⁶, R⁷ und R⁸ sowie R⁴ Wasserstoff sind,

R⁵ eine C₆ bis C₂₀-Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenyl-Gruppe bedeuten, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenyrling einen Substituenten R¹⁴ trägt, wobei R¹⁴ ein Si(R¹⁵)₃-Rest, mit R¹⁵ in der Bedeutung von R⁴, oder ein linearer C₁ bis C₁₀-Alkylrest, ein verzweigter C₃ bis C₁₀-Alkylrest, ein C₂ bis C₁₀-Alkenylrest oder ein verzweigter C₇ bis C₂₀-Alkylarylrest ist, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, und

R^a eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, die auch mit Resten in der Bedeutung von R³ substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, P, O oder S enthält.

Das Fragment R^a bildet zusammen mit dem Cyclopentadienyl-Grundkörper, an den es gebunden ist ganz besonders bevorzugt folgende Molekülfragmente der Formel I (in den Molekülfragmenten wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit in den heteroatomhaltigen Ringen auf das Einzeichnen der Wasserstoffatome verzichtet. Es wurden nur Reste R berücksichtigt und indiziert, die auch von Wasserstoff verschieden sein können):

5

10

15

20

25

30

35

40

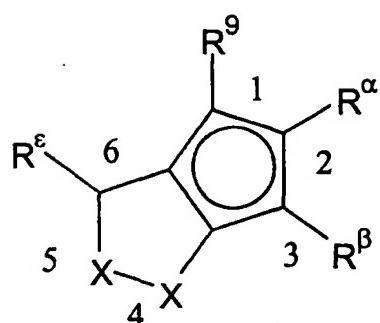
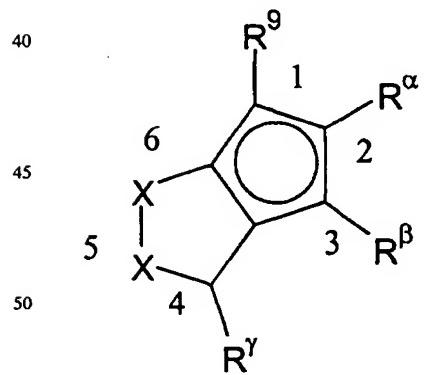
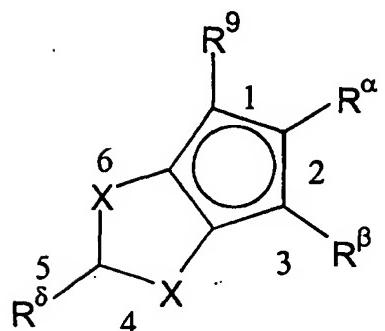
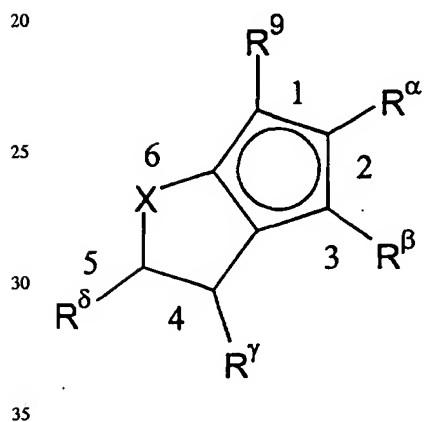
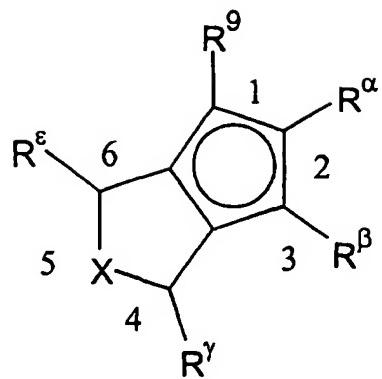
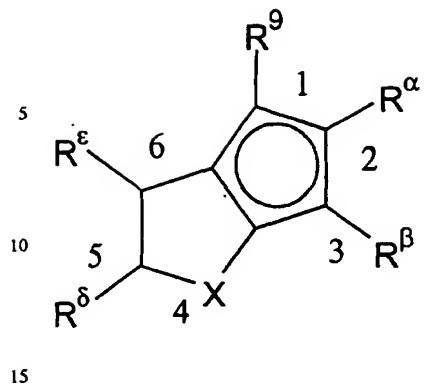
45

50

55

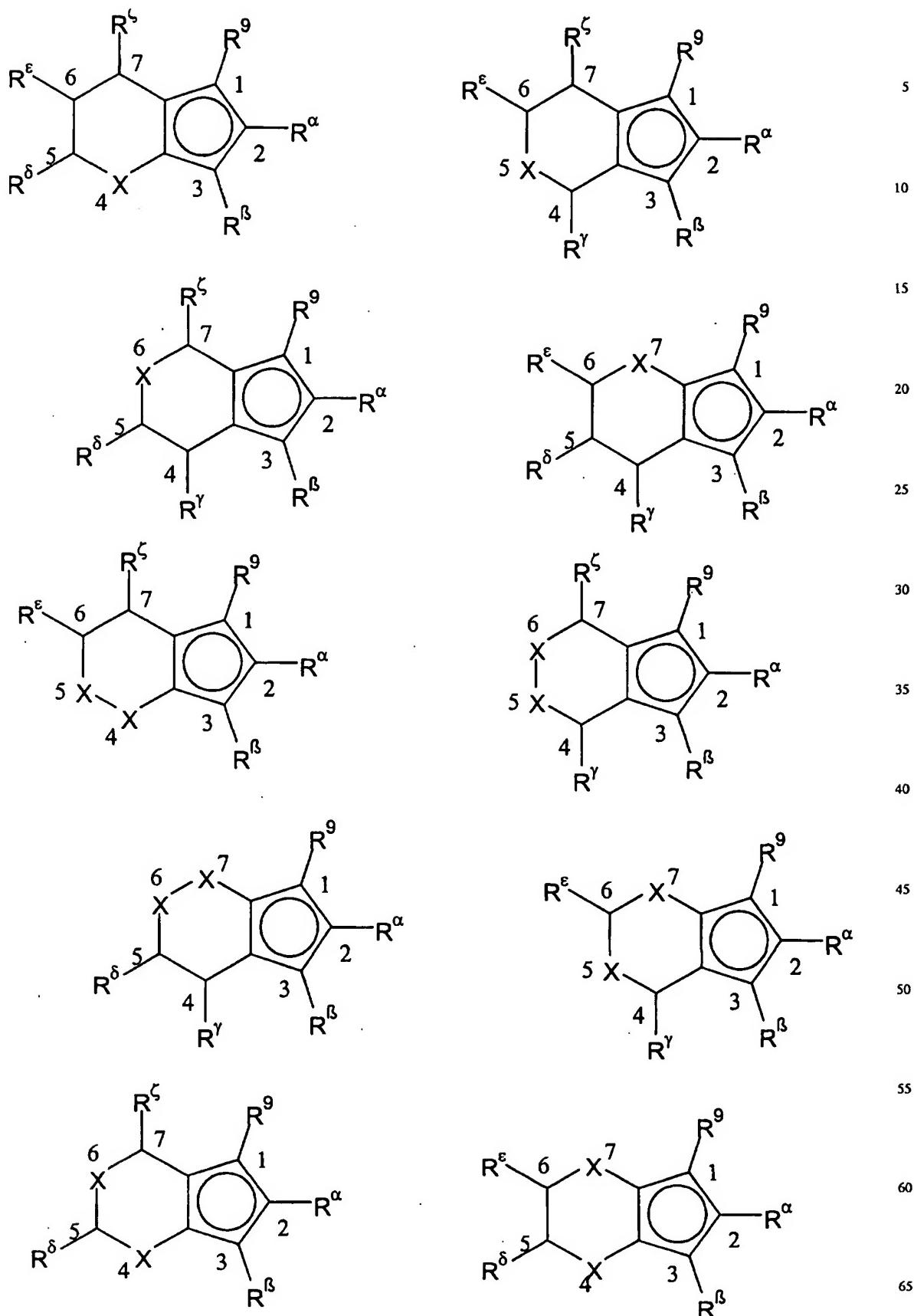
60

65



60

65



Wobei die Heteroatomfunktionen X gleich oder verschieden sind und die Bedeutung NR^λ , PR^λ , N, O oder S haben, die

DE 199 03 306 A 1

Reste R^δ, R^ε, R^ζ und R^λ Wasserstoff sind oder die Bedeutung von R³ haben, die Reste R^α die Bedeutung von R^{3'} und die Reste R^β die Bedeutung von R⁴ haben.

Beispiele für bevorzugte Metallocenkomponenten des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind Kombinationen folgender Molekülfragmente der Verbindung I:

- 5 M¹ R¹ R²: ZrCl₂, Zr(CH₃)₂,
- R³, R^{3'}: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl, s-Butyl,
- R⁴, R⁸, R^{4'}: Wasserstoff
- R⁶, R⁷: Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₆ bis C₁₀-Aryl,
- R⁵: p-methyl-phenyl, p-ethyl-phenyl, p-n-propyl-phenyl, p-Isopropyl-phenyl, p-n-Butyl-phenyl, p-tert.-Butyl-phenyl, p-s-butyl-phenyl, p-Pentyl-phenyl, p-Hexylphenyl, p-Cyclohexyl-phenyl, p-Trimethylsilyl-phenyl, p-Adamantylphenyl, p-(F₃C)₃C-phenyl,
- 10 R⁹: Dimethylsilandiyl, Phenyl(methyl)silandiyl, Diphenylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethylenid, 1-Methylethylenid, 1,1-Dimethylethylenid, 1,2-Dimethylethylenid, 1,1,2,2-Tetramethylethylenid, Dimethylmethylenid, Phenyl(methyl)methylenid, Diphenylmethylenid,
- 15 R^α: 2-Alkyl-4-azapentalene, 2-Alkyl-5-azapentalene, 2-Alkyl-6-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-5-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-6-azapentalene, 2,5-Dialkyl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-6-azapentalene, 2,5-Dialkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-N-aryl-6-azapentalene, 2-Alkyl-4-phosphapentalene, 2-Alkyl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-6-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-4-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-4-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-4-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-6-phosphapentalene, 2-Alkyl-4-thiapentalene, 2-Alkyl-5-thiapentalene, 2-Alkyl-6-thiapentalene, 2,5-Dialkyl-4-thiapentalene, 2,5-Dialkyl-6-thiapentalene, 2-Alkyl-4-oxapentalene, 2-Alkyl-5-oxapentalene, 2-Alkyl-6-oxapentalene, 2,5-Dialkyl-4-oxapentalene oder 2,5-Dialkyl-6-oxapentalene.
- 20 Konkrete Beispiele für bevorzugte Metallocenkomponenten des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind somit folgende Verbindungen I:

- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 50 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 55 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 60 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 65 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

DE 199 03 306 A 1

DE 199 03 306 A 1

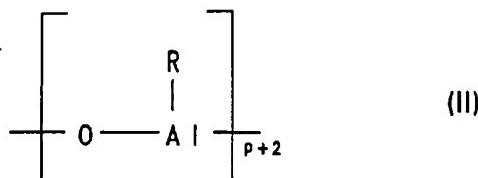
DE 199 03 306 A 1

- rid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-n-butyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylened(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylgermyldiy(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylethyliden(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2,6-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 50 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butylnaphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 55 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phosphapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methyliden(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylmethyliden(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 60 Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Weitere konkrete Beispiele für bevorzugte Metallocen-Komponenten sind ferner die entsprechenden in 2- und/oder in 2,5-Position mit Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl und s-Butyl substituierten Homologen der vorstehend genannten Verbindungen.
 65 In den Polymerisationen kann das Metallocene der Formel I als Isomerengemisch oder als eines der möglichen racemischen Isomere in reiner oder angereicherter Form eingesetzt werden.
 Mögliche Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel I sind beispielsweise in Journal of Organometallic Chemistry 288 (1985) 63-67 und in den dort zitierten Dokumenten, sowie in WO 98/22 486, EP A 0 659 757 oder

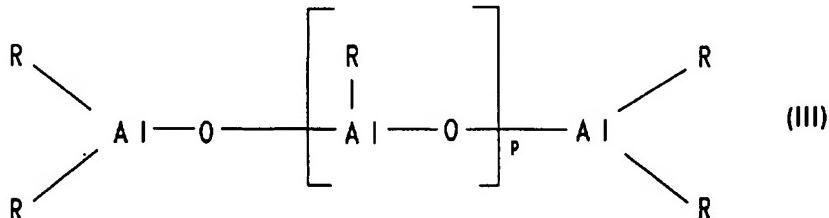
EP 0 576 970 prinzipiell beschrieben.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen Cokatalysator.

Die Cokatalysatorkomponente, die erfindungsgemäß im Katalysatorsystem enthalten sein kann, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt. Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Aluminoxane können z. B. cyclisch wie in Formmel II

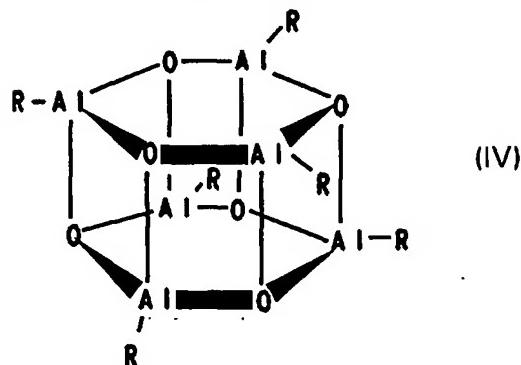


oder linear wie in Formel III



mit $p = 0$ bis 100,

oder vom Cluster-Typ wie in Formel IV sein,



wie sie in neuerer Literatur beschrieben werden; vgl. JACS 117 (1995), 6465–74 beziehungsweise Organometallics 13(1994), 2957–2969.

Die Reste R in den Formeln (II), (III) oder (IV) können gleich oder verschieden sein und eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01–40% (Zahl der Reste R) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden – beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z. B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle (AlR³ + AlR'³) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Halogenalkyl, wie z. B. Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder Halogenaryl, wie Phenyl, Toly, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl, 3,5-Difluorophenyl, Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl, 3,4,5 Trifluorophenyl und 3,5 Di(trifluoromethyl)phenyl.

Bevorzugte Lewis-Säuren sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trifluoroboran, Triphenylboran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(toluyl)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran und/oder Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran. Insbesondere bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

DE 199 03 306 A 1

Als ionische Cokatalysatoren werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie beispielsweise Tetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tetraphenylborate, SbF_6^- , CF_3SO_3^- oder ClO_4^- . Als kationisches Gegenion werden Lewis-Basen wie z. B. Metylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen und Triphenylcarbenium eingesetzt. Beispiele für solche erfundungsgemäßen ionischen Verbindungen sind

- 5 Triethylammoniumtetra(phenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,
10 Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat,
Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,
Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,
Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,
15 Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,
N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,
20 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
25 Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
30 Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,
Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder
Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.
Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

- 35 35 Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und mindestens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-Verbindungen wie z. B.

- 7,8-Dicarbaundecaboran(13),
Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran,
40 Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbononaboran,
Tri(butyl)ammoniumundecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat,
4-Carbononaboran(14)Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat,
Bis(tri(butyl)ammonium)undecaborat,
Bis(tri(butyl)ammonium)dodecaborat,
45 Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecaborat,
Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate,
Tri(butyl)ammonium-1-carbadodecaborate,
Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,
Tri(buyl)ammoniumbis(nonahydrid-1,3-dicarbononaborat)cobaltate(III),
50 Tri(butyl)ammoniumbis(undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat)ferrat(III) von Bedeutung.

- Die Trägerkomponente des erfundungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z. B. Polyolefine).

55 Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z. B. MgO , ZrO_2 , TiO_2 oder B_2O_3 , um nur einige zu nennen.

60 Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 μm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m^2/g , einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 μm . Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m^2/g , einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 μm .

65 Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung (z. B. Stickstoff)

erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000°C, vorzugsweise zwischen 200 und 800°C. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsduern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erforderlich ist. Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Methylalumininoxan, Triethylboran, Diethylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungscagent in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z. B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylool. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, bevorzugt zwischen 20 und 70°C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z. B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann auch definitionsgemäß mehr als ein Metallocen enthalten. In diesem Fall werden entweder zwei oder mehr der erfindungsgemäßen Metallocene der Formel I verwendet, oder mindestens ein erfindungsgemäßes Metallocen der Formel I und mindestens ein weiteres Metallocen. In diesem Zusammenhang verwendbare Metallocene sind beispielsweise in EP-A-0 485 821, DE 195 44 828 A1 oder EP-A-0 576 970 beschrieben. Bevorzugt handelt es sich dabei um verbrückte Bisindenyl-Metallocene, die am Indenylringen in 2-; 2,4-; 2,5-; 2,4,5-; 2,4,6-; 2,4,7-; 2,4,5,6- oder 2,5,6-Stellung substituiert sind.

Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird beispielsweise mindestens eine der oben beschriebenen Metallocen-Komponenten der Formel I in einem geeigneten Lösemittel mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösemittel entfernt und das resultierende geträgte Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten.

Ein mögliches Verfahren zur Darstellung eines frei fließenden und gegebenenfalls vorpolymerisierten geträgerten Katalysatorsystems umfaßt die folgenden Schritte:

- Herstellung einer Metallocen-/Cokatalysator-Mischung in einem geeigneten Löse- oder Suspensionsmittel, wobei mindestens eine Metallocen-Komponente eine der zuvor beschriebenen Strukturen der Formel I besitzt.
- Aufbringen der Metallocen-/Cokatalysator-Mischung auf einen porösen, bevorzugt anorganischen dehydratisierten Träger
- Entfernen des Hauptanteils an Lösemittel von der resultierenden Mischung
- Isolierung des geträgerten Katalysatorsystems
- Gegebenenfalls eine Vorpolymerisation des erhaltenen geträgerten Katalysatorsystems mit einem oder mehreren olefinischen Monomer(en), um ein vorpolymerisiertes geträgtes Katalysatorsystem zu erhalten.

Die Verfahrensschritte a) und b) können auch zusammengefaßt sein, wobei alle möglichen Permutationen der Zugabereihenfolge der Katalysatorkomponenten möglich sind. Darüber hinaus ist es auch möglich, die Komponenten gleichzeitig zu vermischen.

Bevorzugte Lösemittel für die Herstellung der Metallocen-/Cokatalysator-Mischung sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische, die bei der gewählten Reaktionstemperatur flüssig sind und in denen sich die Einzelkomponenten bevorzugt lösen. Die Löslichkeit der Einzelkomponenten ist aber keine Voraussetzung, wenn sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt aus Metallocen- und Cokatalysatorkomponenten in dem gewählten Lösemittel löslich ist. Beispiele für geeignete Lösemittel umfassen Alkane wie Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, und Nonan; Cycloalkane wie Cyclopentan und Cyclohexan; und Aromaten wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Diethylbenzol. Ganz besonders bevorzugt ist Toluol.

Die bei der Präparation des geträgerten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Aluminoxan und Metallocen können über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall im Metallocen von 10 : 1 bis 1000 : 1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50 : 1 bis 500 : 1.

Im Fall von Methylalumininoxan werden bevorzugt 30%ige toluolische Lösungen eingesetzt; die Verwendung von 10%igen Lösungen ist aber auch möglich.

Zur Voraktivierung kann das Metallocen in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Aluminoxans in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst werden. Es ist auch möglich, das Metallocen getrennt in einem geeigneten Lösemittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Aluminoxan-Lösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol verwendet. Bei Verwendung mehrerer Metallocene kann der Lösungsvorgang getrennt oder mit den zuvor gemischten Metallocenen durchgeführt werden. Die Voraktivierungszeit kann 1 Minute bis 200 Stunden betragen. Die Voraktivierung kann bei

DE 199 03 306 A 1

Raumtemperatur (20°C) stattfinden. Die Anwendung höherer Temperaturen kann im Einzelfall die erforderliche Dauer der Voraktivierung verkürzen und eine zusätzliche Aktivitätssteigerung bewirken. Höhere Temperatur bedeutet in diesem Fall ein Bereich zwischen 20 und 150°C.

Die voraktivierte(n) Lösung(en) bzw. das/die Metallocen-/Cokatalysator-Gemisch(e) kann/können anschließend mit einem inerten Trägermaterial, bevorzugt Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als Suspension in einem der oben genannten Lösemittel vorliegt, vereinigt werden. Bevorzugt wird das Trägermaterial als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei beliebig. Bei Verwendung mehrerer Lösungen bzw. Metallocen/Cokatalysator-Gemischen kann zwischen den einzelnen Zugabeschritten auch eine Zwischentrocknung erfolgen (sequentielle Trägerung). Die voraktivierte(n) Metallocen-Cokatalysator-Lösung(en) bzw. das/die Metallocen-Cokatalysatorgemisch(e) kann/können zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte(n) Lösung(n) eingetragen werden.

Das Volumen (bzw. die Summe der Einzolvolumina) der voraktivierten Lösung(en) bzw. der/des Metallocen-Cokatalysatorgemische(s) kann 100% des Gesamtluftvolumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100% des Gesamtluftvolumens betragen.

Die Temperatur, bei der die voraktivierte(n) Lösung(en) bzw. das/die Metallocen-Cokatalysatorgemisch(e) mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird/werden, kann im Bereich zwischen 0 und 100°C variieren. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch möglich.

Bei Verwendung mehrerer Metallocene ist bevorzugt, zuerst die Lösung(en) des/der nicht erfindungsgemäßen Metallocens/Metallocene auf den Träger aufzubringen und dann die Lösung(en) des/der erfindungsgemäßen Metallocens/Metallocene aufzubringen.

Anschließend wird das Lösemittel oder Lösemittelgemisch vollständig oder zum größten Teil vom geträgerten Katalysatorsystem entfernt, wobei die Mischung gerührt und gegebenenfalls auch erhitzt werden kann. Bevorzugt wird sowohl der sichtbare Anteil des Lösemittels als auch der Anteil in den Poren des Trägermaterials entfernt. Das Entfernen des Lösemittels kann in konventioneller Art und Weise unter Anwendung von Vakuum und/oder Spülen mit Inertgas erfolgen.

Beim Trocknungsvorgang kann die Mischung erwärmt werden, bis das freie Lösemittel entfernt worden ist, was üblicherweise 1 bis 3 Stunden bei einer vorzugsweise gewählten Temperatur zwischen 30 und 60°C erfordert. Das freie Lösemittel ist der sichtbare Anteil an Lösemittel in der Mischung. Unter Restlösemittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen ist. Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösemittels kann das geträgte Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösemittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösemittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend kann das geträgte Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoff wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut getrocknet werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte geträgte Katalysatorsystem kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt oder vor seiner Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vopolymerisiert werden. Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgerten Katalysatorsystemen ist beispielsweise in WO 94/28034 beschrieben.

Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins bevorzugt eines α -Olefins (beispielsweise Styrol oder Phenyldimethylvinylsilan) als aktivitätssteigernde Komponente oder beispielsweise eines Antistatikums (wie in US-Patentanmeldung mit der Serial No. 08/365280 beschrieben) zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiv zu Metallocen beträgt dabei bevorzugt zwischen 1 : 1000 bis 1000 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 20 bis 20 : 1.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel I. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R_m\text{-CH=CH-}R_n$ polymerisiert, worin R_m und R_n gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und R_m und R_n zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2–40, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Peten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-peten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder Propen mit Ethen und/oder mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Hexen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien, Ethylennorbornen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymeren sind Ethen/Propen-Copolymere oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymeren.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von –60 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50–100°C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 100 bar.

Die Dosierung des Katalysatorsystems in das Polymerisationssystem kann in beliebiger Weise erfolgen. Bevorzugt wird das Katalysatorsystem in Form eines Pulvers, einer Suspension oder einer Paste mit angepaßter Viskosität zudosiert. Es können auch zwei oder mehr erfindungsgemäße Katalysatorsysteme oder Mischungen aus erfindungsgemäß/erfindungsgemäßen Katalysatorsystem(en) mit mindestens einem weiteren Katalysatorsystem in die Polymerisation getrennt oder als Mischung dosiert werden.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z. B. einem Aluminium-, Magnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird dem Monomeren oder Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen.

DE 199 03 306 A 1

tigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

Bei der Polymerisation kann außerdem ein Antistatikum zusammen mit oder getrennt von dem eingesetzten Katalysatorsystem in das Polymerisationssystem eindosiert werden. Der Zusatz eines Antistatikums kann auch in einem der Polymerisation nachgeordneten Verfahrensschritt sinnvoll sein, um die Aufarbeitung des Polymers zu verbessern.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem können Polymerpulver mit gleichmäßiger Kornmorphologie und ohne Feinkornanteile hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme sind hochaktiv und bei der Polymerisation treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem können Polymere, wie Polypropylen, mit außerordentlich hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem herstellbaren Copolymeren zeichnen sich durch hohe Molmassen aus. Gleichzeitig sind solche Copolymeren durch Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems mit hoher Produktivität bei technisch relevanten Prozessparametern ohne Belagsbildung herstellbar.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymere sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z. B. Rohre), sowie zur Herstellung von Copolymeren mit hoher Steifigkeit, Zähigkeit, Weißbrucharmut und Transparenz geeignet.

Beispiele

Allgemeine Angaben

5

10

15

20

25

30

Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

Die eingesetzten Metallocene wurden mit $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und IR-Spektroskopie charakterisiert.

Es bedeuten

PP = Polypropylen

MC = Metallocen

Kat = geträgertes Katalysatorsystem

h = Stunde

Komplexsynthesen

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden) und Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl-inden) wurden analog der Ligandensynthese in WO 98/22 486 aus 2-Methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden und dem entsprechenden Dimethylchlorsilandiylpentalenderivat synthetisiert.

14 mmol des Liganden wurden in 70 ml Diethylether gelöst, bei Raumtemperatur mit 10.5 ml einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt und anschließend 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 ml Hexan über eine G3-Schlenkfritter filtriert, mit 50 ml Hexan nachgewaschen und getrocknet (0.1 mbar, 20°C). Das Dilithiumsalz wurde bei -78°C zu einer Suspension von 3.2 g (14 mmol) Zirkoniumumtetrachlorid in 80 ml Methylenchlorid gegeben und im Verlauf von 18 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Der Ansatz wurde über eine G3-Fritte filtriert und der Rückstand portionsweise mit insgesamt 400 ml Methylenchlorid nachextrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösungsmittel weitestgehend befreit. Der ausgefallene orange-braune Niederschlag aus Methylenchlorid wurde isoliert. Der Niederschlag besteht aus racemischen Isomeren, die durch weitere Umkristallisation isoliert werden können. Der Einfachheit halber wurde in den Polymerisationsbeispielen das Isomerengemisch eingesetzt.

Ausbeute Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 2,0 g (21%)

Elementaranalyse: H 6.07 (5.71) C 62.93 (64.60) N 2.04 (2.37)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6), in ppm: 7.73–6.80 (m, 15H), 2.48–2.02 (m, 9H), 1.50–1.25 (m, 15H)

Ausbeute Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 2,3 g (27%)

Elementaranalyse: H 5.45 (5.35) C 59.50 (57.78)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) in ppm: 7.81–6.79 (m, 11 H), 2.45–2.15 (m, 6H), 1.50–1.22 (m, 15H)

Trägerungsbeispiele und Polymerisationsbeispiele

Beispiel 1a

60

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems

65

62 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid wurden bei Raumtemperatur in 4.3 cm^3 (20 mmol Al) 30%iger toluolischem Methylaluminoxan-Lösung¹⁾ gelöst. Die Lösung wurde mit 3.7 cm^3 Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25°C 1 h gerührt. Diese Lösung wurde portionsweise unter Rühren zu 4 g SiO_2 ²⁾ gegeben und der Ansatz nach beendet Zugabe 10 min nachgerührt. Das Verhältnis Volumen der Lösung zum Gesamtporenvolumen des Trägermaterials betrug 1.25. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 4 h bei 40°C und 10^{-3} mbar getrocknet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten,

DE 199 03 306 A 1

das laut Elementaranalyse 0.17 Gew.-% Zr und 9.7 Gew.-% Al enthielt.

¹⁾ Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA

²⁾ Silica Typ MS 948, W. R. Grace, Davison Chemical Devision, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1.6 ml/g, calciniert bei 600°C

5

Polymerisation

Ein trockener 16 dm³-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm³ flüssigem Propen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm³ 20%iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30°C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1 g des geträgerten Metallocen-Katalysators in 20 cm³ Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 1 h bei 65°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 1.7 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 460 g/dm³.

10 15 Die Katalysatoraktivität betrug 1.7 kg PP/(g Kat × h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Beispiel 1b

20 Trägerung

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 124 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.31 Gew.-% Zr und 9.6 Gew.-% Al enthielt.

25

Polymerisation

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

30 Es resultierten 3.1 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 462 g/dm³. Die Katalysatoraktivität betrug 3.1 kg PP/(g Kat × h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Beispiel 2a

35 Trägerung

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 55 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.4 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.18 Gew.-% Zr und 10.1 Gew.-% Al enthielt.

40

Polymerisation

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierten 1.3 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 432 g/dm³. Die Katalysatoraktivität betrug 1.3 kg PP/(g Kat × h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

45

Beispiel 2b

Trägerung

50

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 110 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.35 Gew.-% Zr und 9.4 Gew.-% Al enthielt.

55

Polymerisation

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

60 Es resultierten 2.4 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 432 g/dm³. Die Katalysatoraktivität betrug 2.4 kg PP/(g Kat × h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Beispiel 3

Trägerung

65

126 mg (0.17 mmol) des Metallocens rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid, wurden bei Raumtemperatur in 3.0 cm³ (14 mmol Al) 30%iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung¹⁾ gelöst, mit 2.5 cm³ Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25°C 1 h gerührt (Lösung A). Parallel dazu wurden 21 mg

DE 199 03 306 A 1

(0.03 mmol) des Metallocens Dimethylsilanidyl(2,5-dimethyl-n-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid bei Raumtemperatur in 1.5 cm³ (7 mmol Al) 30%iger toluolischer Methylaluminodox-Lösung¹⁾ gelöst, mit 1.0 cm³ Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25°C 1 h gerührt (Lösung B). Lösung A wurde portionsweise unter Röhren zu 4 g SiO₂²⁾. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz 10 min nachgerührt. Anschließend wurde Lösung B ebenfalls portionsweise unter Röhren zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz ebenfalls 10 min nachgerührt. Das Verhältnis der Summe Volumen der Lösung A plus Volumen der Lösung B zum Gesamtvolumen des Trägermaterials betrug 1.25. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 4 h bei 40°C und 10⁻³ mbar getrocknet. Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.36 Gew.-% Zr und 9.9 Gew.-% Al enthielt.

¹⁾ Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA

²⁾ Silica Typ MS 948, W. R. Grace, Davison Chemical Devision, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1.6 ml/g, calciniert bei 600°C

Polymerisation

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a aufgrund der hohen Katalysatoraktivität wurde die Polymerisation nach 30 min abgebrochen. Es resultierten 1.8 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 450 g/dm³. Die Katalysatoraktivität betrug 3.6 kg PP/(g Kat × h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Beispiel 4

Polymerisation

Ein trockener 24 dm³-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 12 dm³ flüssigem Propen, 0.25 Ndm³ Wasserstoff und 50 g Ethylen gefüllt. Als Scavenger wurden 4 cm³ einer 20%igen Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 5 min bei 30°C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1 g des geträgerten Metallocen-Katalysators aus Beispiel 2b (Trägerung) in 20 cm³ Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 30 min bei 65°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Copolymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 1.35 kg frei fließendes, agglomeratfreies Pulver mit einer Schüttdichte von 445 g/dm³. Das Copolymer enthielt 3.5 Gew.-% statistisch eingebautes Ethylen. Die Katalysatoraktivität betrug 2.7 kg Copolymer/(g Kat × h). Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Beispiel 5

Polymerisation

Ein trockener 24 dm³-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 12 dm³ flüssigem Propen, 0.25 Ndm³ Wasserstoff und 50 g Ethylen gefüllt. Als Scavenger wurden 4 cm³ einer 20%igen Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 5 min bei 30°C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1 g des geträgerten Metallocen-Katalysators aus Beispiel 3 (Trägerung) in 20 cm³ Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 30 min bei 60°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Copolymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 1.4 kg frei fließendes, agglomeratfreies Pulver mit einer Schüttdichte von 430 g/dm³. Das Copolymer enthielt 3.3 Gew.-% statistisch eingebautes Ethylen. Die Katalysatoraktivität betrug 2.8 kg Copolymer/(g Kat × h). Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Beispiel 6

Polymerisation

Ein trockener 24 dm³-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm³ flüssigem Propen und 5 Ndm³ Wasserstoff befüllt. Als Scavenger wurden 6 cm³ einer 20%igen Triisobutylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 5 min bei 30°C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 0.5 g des geträgerten Metallocen-Katalysators aus Beispiel 3 (Trägerung) über eine Druckschleuse mit 2 dm³ flüssigem Propen in den Reaktor gespült. Es wurde dann auf die Polymerisationstemperatur von 75°C aufgeheizt (7.5°C/min. in situ Vorpolymerisation) und das Polymerisationssystem 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde der Reaktor auf 10 bar entspannt und mit 25 bar Ethylen beaufschlagt. Der Ansatz wurde bei 60°C 1 h weiterpolymerisiert. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Blockcopolymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 3.2 kg frei fließendes, agglomeratfreies Pulver mit einer Schüttdichte von 440 g/dm³. Der in der zweiten Polymerisationsstufe hergestellte Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer) enthielt 39 Gew.-% Ethylen und zeigte eine Glastemperatur von -50°C. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

DE 199 03 306 A 1

Vergleichsbeispiel 1a

Trägerung

5 Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 57 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.18 Gew.-% Zr und 9.8 Gew.-% Al enthielt.

Polymerisation

10 Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachsartige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

Vergleichsbeispiel 1b

Trägerung

15 Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 114 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.5 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.38 Gew.-% Zr und 9.4 Gew.-% Al enthielt.

Polymerisation

20 Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachsartige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

Vergleichsbeispiel 2a

Trägerung

25 30 Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 55 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-indenyl)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid verwendet.

Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.17 Gew.-% Zr und 10.0 Gew.-% Al enthielt.

Polymerisation

35 Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierten 1.4 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 445 g/dm³. Die Katalysatoraktivität betrug 1.4 kg PP/(g Kat × h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Vergleichsbeispiel 2b

Trägerung

40 45 Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 110 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-indenyl)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.5 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.40 Gew.-% Zr und 10.1 Gew.-% Al enthielt.

Polymerisation

50 Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierten 2.5 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 400 g/dm³. Die Katalysatoraktivität betrug 2.5 kg PP/(g Kat × h). Das Polymer enthielt 9.5 Gew.-% Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors zeigte Beläge an der Reaktorwand und auf den Rührerblättern.

Vergleichsbeispiel 3a

Trägerung

55 60 Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 67 mg (0.09 mmol) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.8 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.18 Gew.-% Zr und 9.6 Gew.-% Al enthielt.

Polymerisation

65 Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierten 1.7 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 475 g/dm³. Die Katalysatoraktivität betrug 1.7 kg PP/(g Kat × h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

DE 199 03 306 A 1

Vergleichsbeispiel 3b

Trägerung

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 134 mg (0.18 mmol) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.37 Gew.-% Zr und 9.9 Gew.-% Al enthielt.

Polymerisation

5

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierten 3.2 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 440 g/dm³. Die Katalysatoraktivität betrug 3.2 kg PP/(g Kat × h). Das Polymer enthielt ca. 5 Gew.-% Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors zeigte Beläge an der Reaktorwand und auf den Rührerblättern.

Vergleichsbeispiel 4a

10

Trägerung

15

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 44 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-thiapentalen)-zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.16 Gew.-% Zr und 9.5 Gew.-% Al enthielt.

20

Polymerisation

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachsartige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

25

Vergleichsbeispiel 4b

30

Trägerung

35

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 88 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-4-thiapentalen)zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.39 Gew.-% Zr und 9.7 Gew.-% Al enthielt.

40

Polymerisation

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachsartige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

45

Die in den Beispielen 1a bis 3 und den Vergleichsbeispielen bei der Trägerung eingesetzten Metallocen-Mengen, die Polymerisationsaktivitäten der Katalysatoren, die Morphologie der erhaltenen Polymere und das jeweilige Ergebnis der Belagsinspektion sind in Tabelle zusammengefaßt.

50

Zur Beurteilung des Immobilisierungsgrades der Metallocene auf dem Trägermaterial wurde folgendes Extraktionsexperiment durchgeführt:

45

Jeweils 1 g der Katalysatoren aus den Beispielen 1a, 1b und den Vergleichsbeispielen 2a, 2b, 3a und 3b wurde jeweils in 20 ml Toluol suspendiert, der Ansatz 30 min bei 50°C gerührt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Die jeweilige Farbe des Filtrats ist in Tabelle 1 aufgeführt.

55

Das Filtrat aus Vergleichsbeispiel 2b wurde analog zu Beispiel 1a in der Polymerisation eingesetzt. Die anschließende Inspektion des Reaktors ergab einen dünnen, weißen Belag an Rührer und Reaktorwänden. Eine Probe des Belags wurde getrocknet und mittels IR-Spektroskopie untersucht. Es handelte sich um isotaktisches Polypropylen.

50

Die Filtrate aus den Beispielen 1a und 1b und dem Vergleichsbeispiel 2a wurden ebenfalls zur Polymerisation eingesetzt. Sie erwiesen sich als polymerisationsaktiv, die Inspektion des Reaktors zeigte keine Beläge.

60

55

60

65

DE 199 03 306 A 1

Tabelle 1

Beispiel	Metallocen	mmol MC	kg PP/(g Kat x h)	Polymer	Belag	Filtrat	
5							
1a	e.g.	0.09	1.7	Pulver	nein	farblos	
10	1b	e.g.	0.18	3.1	Pulver	nein	farblos
15	2a	e.g.	0.09	1.3	Pulver	nein	
20	2b	e.g.	0.18	2.4	Pulver	nein	
25	3	n.e.g. / e.g.	0.17 / 0.03	3.6	Pulver	nein	
30	VB 1a	n.e.g.	0.09	nicht bestimmt	Wachs	ja	
35	VB 1b	n.e.g.	0.18	nicht bestimmt	Wachs	ja	
40	VB 2a	n.e.g.	0.09	1.4	Pulver	nein	farblos
45	VB 2b	n.e.g.	0.18	2.5	Pulver	ja	gelb
50	VB 3a	n.e.g.	0.09	1.7	Pulver	nein	farblos
55	VB 3b	n.e.g.	0.18	3.2	Pulver	ja	gelb
60	VB 4a	n.e.g.	0.09	nicht bestimmt	Wachs	ja	
65	VB 4b	n.e.g.	0.18	nicht bestimmt	Wachs	ja	

VB Vergleichsbeispiel

e.g. erfundungsgemäß

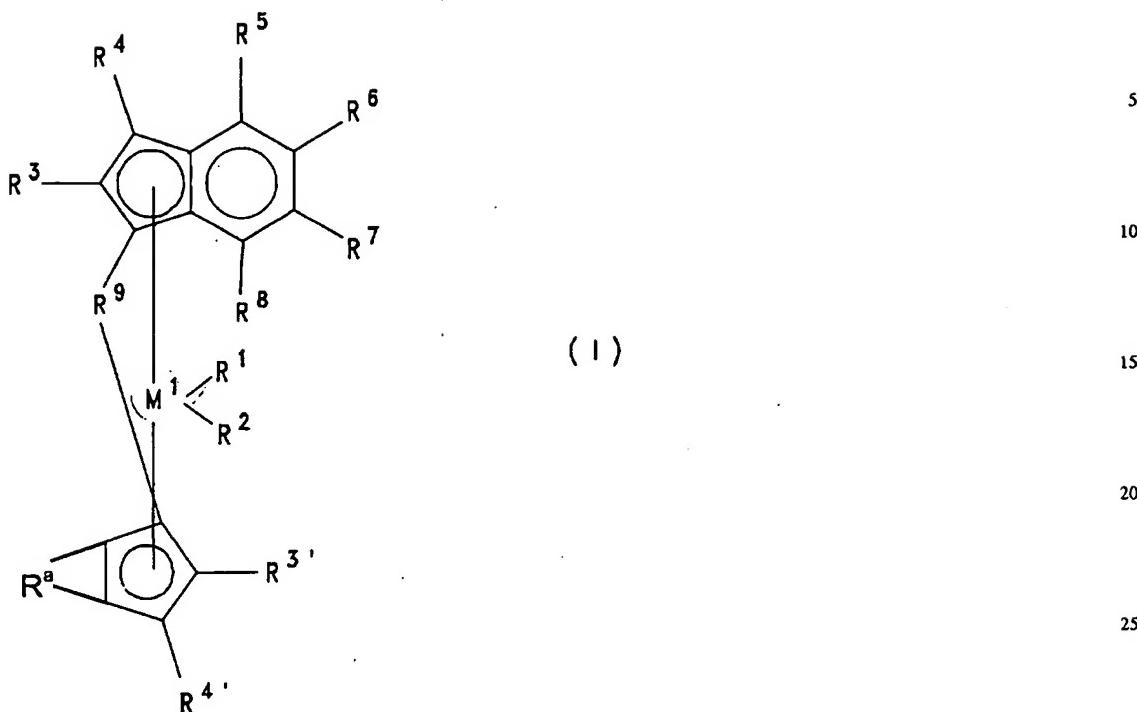
n.e.g. nicht erfundungsgemäß

Patentansprüche

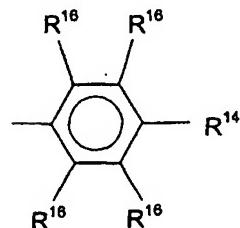
1. Verbindung der Formel I,

60

65

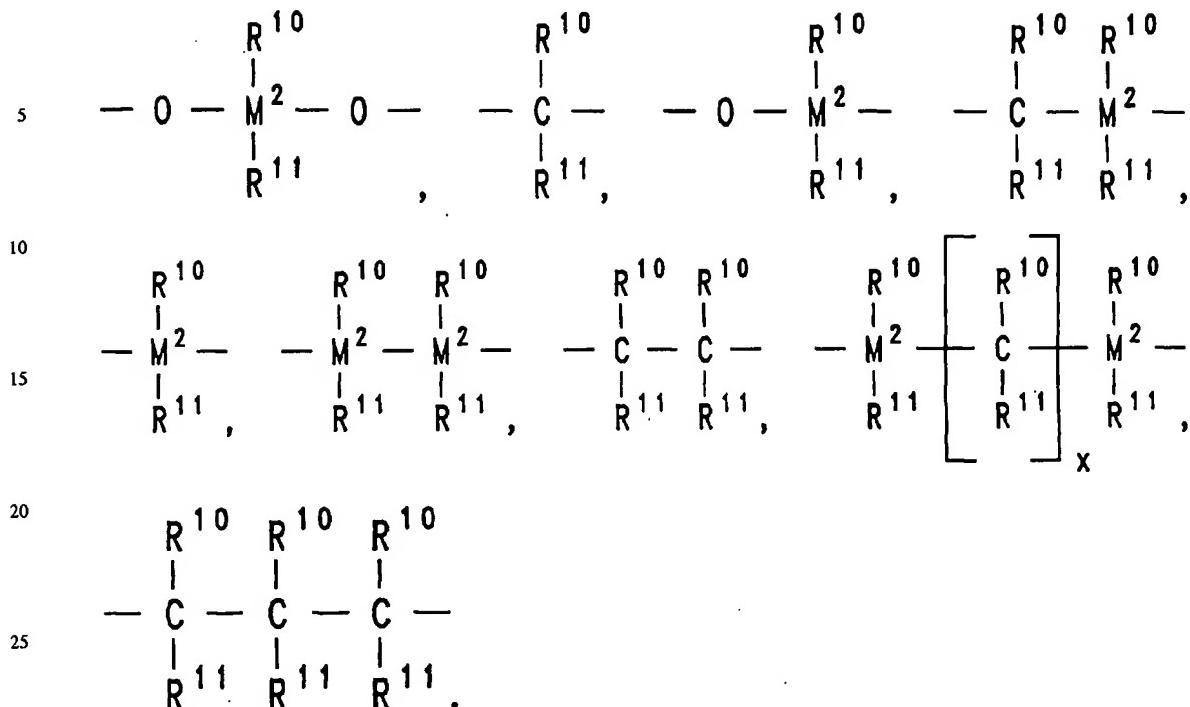


worin

 M^1 ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist, R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine $N(R^{12})_2$ -Gruppe, wobei R^{12} eine C_1 bis C_{10} -Alkylgruppe oder C_6 bis C_{14} -Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten, $R^3, R^4, R^6, R^7, R^8, R^{3'}, R^{4'}$ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die teilhalogeniert, halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, eine $Si(R^{13})_3$ -, $N(R^{13})_2$ -, SR^{13} - oder OR^{13} -Gruppe bedeuten, mit R^{13} in der Bedeutung von R^4 , mit der Maßgabe, daß R^3 von Wasserstoff verschieden ist, $R^{3'}$ und $R^{4'}$ auch cyclisch verbunden sein können, und R^5 eine C_6 bis C_{40} -Arylgruppe die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R^{14} trägt, bedeutet,

wobei

 R^{14} ein Halogenatom F, Cl oder Br, ein C_7 bis C_{20} -Alkylrest, ein C_2 bis C_{20} -Alkenylrest, ein C_6 bis C_{24} -Arylrest, ein C_7 bis C_{40} -Arylalkylrest, ein C_7 bis C_{40} -Alkylarylrest, ein C_8 bis C_{40} -Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor, Chlor und/oder Brom halogeniert oder teilhalogeniert sein können, $-N(R^{15})_2$, $-P(R^{15})_2$, $-SR^{15}$, $-OR^{15}$, $-Si(R^{15})_3$, $-[N(R^{15})_3]^+$ oder $-[P(R^{15})_3]^+$ bedeutet mit R^{15} in der Bedeutung von R^4 , R^{16} trotz gleicher Indizierung gleich oder verschieden sein können und die Bedeutung von R^{14} oder Wasserstoff haben und jeweils benachbarte Reste R^{16} auch cyclisch verbunden sein können, oder einer oder mehrere der Reste R^{16} bilden mit den Resten R^6 oder R^4 und/oder R^{14} eine cyclische Verknüpfung, mit der Maßgabe, daß R^{14} auch Wasserstoff sein kann, wenn mindestens einer der Reste R^{16} von Wasserstoff verschieden ist, R^9 eine Verbrückung



30
 $>_{BR^{10}}, >_{AIR^{10}}, -Ge-, -O-, -S-, >_{SO}, >_{SO_2}, >_{NR^{10}}, >_{CO}, >_{PR^{10}}$ oder $>_{P(O)R^{10}}$.

35 wobei
 R^{10}, R^{11} auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{40} -heteroatomhaltige Kohlenwasserstoffgruppe, eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, $-N(R^{17})_2$, $-P(R^{17})_2$, $-SR^{17}$, $-OR^{17}$, $-Si(R^{17})_3$, $-[N(R^{17})_3]^+$ oder $-[P(R^{17})_3]^+$ bedeuten mit R^{17} in der Bedeutung von R^4 , oder R^{10} und R^{11} bilden jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe,
 40 x bedeutet eine ganze Zahl von 0 bis 18,
 M^2 bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn, und
 R^a auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen kann,
 45 R^a bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, die auch mit Resten in der Bedeutung von R^3 substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom aus den Gruppen 13, 14, 15 oder 16 des Periodensystems der Elemente enthält.
 50 2. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei $R^3, R^4, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ beschriebene Kohlenwasserstoffgruppe eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, C_2-C_{10} -Alkenylgruppe, C_6-C_{20} -Arylgruppe, eine C_7-C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7-C_{40} -Alkylarylgruppe oder eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe ist.
 55 3. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die bei R^{10}, R^{11} beschriebene kohlenstoffhaltige Gruppe eine C_1-C_{20} -Alkyl-, eine C_1-C_{10} -Fluoralkyl-, eine C_1-C_{10} -Alkoxy-, eine C_6-C_{14} -Aryl-, eine C_6-C_{10} -Fluoraryl-, eine C_6-C_{10} -Aryloxy-, eine C_2-C_{10} -Alkenyl-, eine C_7-C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7-C_{40} -Alkylaryl- oder eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe ist.
 60 4. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die heteroatomhaltigen Kohlenwasserstoffgruppen mindestens ein Element der Gruppen 13 bis 16 des Periodensystems der Elemente enthalten.
 65 5. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
 M^1 Zirkonium, Hafnium oder Titan ist,
 R^1, R^2 gleich sind und für Methyl, Dimethylamid, Dibenzyl oder Chlor stehen,
 R^3, R^9 gleich oder verschieden sind und eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, C_2-C_{10} -Alkenylgruppe oder eine C_7-C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten,
 $R^9 R^{10} R^{11} Si=$, $R^{10} R^{11} Ge=$, $R^{10} R^{11} C=$ oder $-(R^{10} R^{11} C-CR^{10} R^{11})-$ bedeutet, wobei R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{14} -Aryl bedeuten,
 70 R^5 eine C_6 bis C_{20} -Arylgruppe bedeutet, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenyrlring einen Substituenten R^{14} trägt, und
 75 R^{14} ein C_1 bis C_{10} -Alkylrest, ein C_2 bis C_{10} -Alkenylrest, ein C_6 bis C_{18} -Arylrest, ein C_7 bis C_{20} -Arylalkylrest, ein C_7 bis C_{20} -Arylalkenylrest, ein C_5 bis C_{20} -Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor und/oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, $-NR^{25}$, $-P(R^{15})_2$, $-SR^{15}$, $-Si(R^{15})_3$, $-[N(R^{15})_3]^+$ oder $-[P(R^{15})_3]^+$

bedeuten, mit R¹⁵ in der Bedeutung von R⁴,

R¹⁶ gleich oder verschieden sind und Fluor, Chlor, Wasserstoff, einen C₁ bis C₁₀-Alkylrest, der auch mit Fluor und/oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein kann, einen C₆ bis C₁₈-Arylrest oder einen C₂ bis C₁₀-Alkenylrest bedeuten, oder benachbarte Reste R¹⁶ cyclisch verbunden sind,

R^a bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die auch mit Resten in der Bedeutung von R³ substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe B, Al, Si, Sn, N, P, O oder S enthält.

5

6. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß

M¹ Zirkonium ist,

10

R¹, R² gleich sind und für Methyl oder Chlor stehen,

R⁹ R¹⁰R¹¹Si=, R¹⁰R¹¹C= oder -(R¹⁰R¹¹C-CR¹⁰R¹¹)- ist, worin R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und Was-

serstoff, Phenyl, Methyl oder Ethyl bedeuten, die Reste, R⁴, R⁶, R⁷ und R⁸ sowie R⁴ Wasserstoff sind, R⁵ eine C₆ bis C₂₀-Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenyl-Gruppe bedeuten, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenytring einen Substituenten R¹⁴ trägt, wobei R¹⁴ ein SiR₃¹⁵-Rest, mit R¹⁵ in der Bedeutung von R⁴, oder ein linearer C₁ bis C₁₀-Alkylrest, ein verzweigter C₃ bis C₁₀-Alkylrest, ein C₂ bis C₁₀-Alkenylrest oder ein verzweigter C₇ bis C₂₀-Alkylarylrest ist, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor und/oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können,

15

R^a eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, die auch mit Resten in der Bedeutung von R³ substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, P, O oder S enthält.

20

7. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R^a zusammen mit dem Cyclopentadienyl-Grundkörper, an den es gebunden ist, folgende Molekülfragmente bildet

20

25

30

35

40

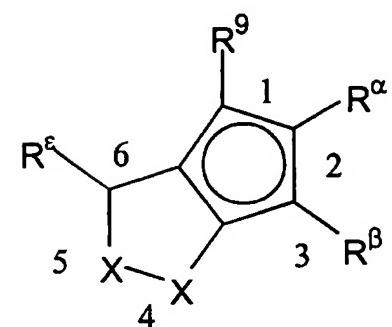
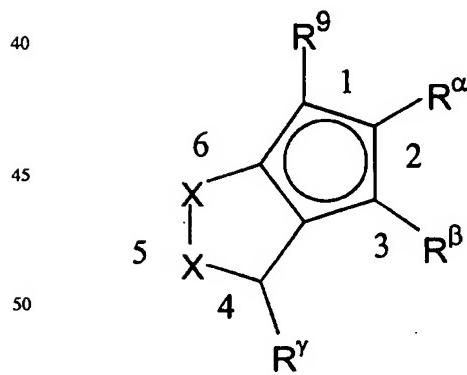
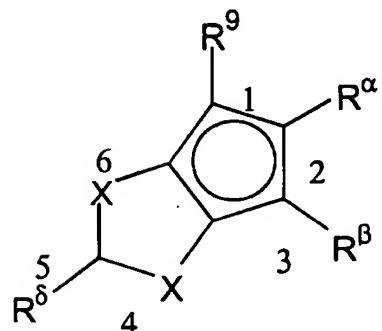
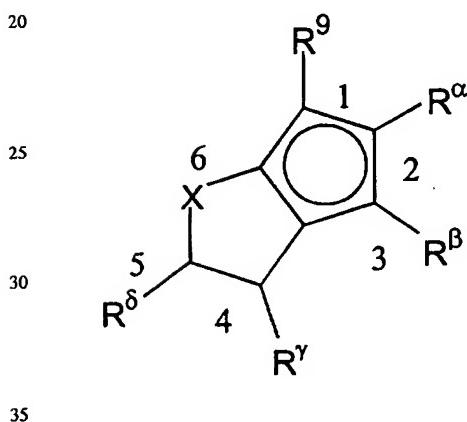
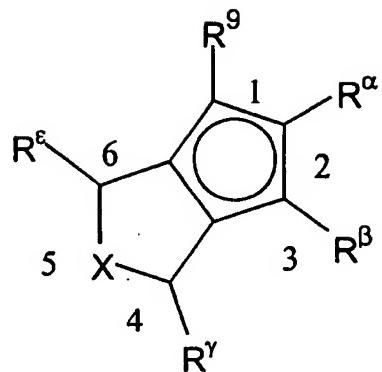
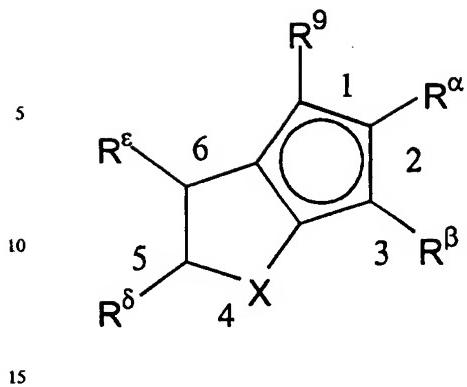
45

50

55

60

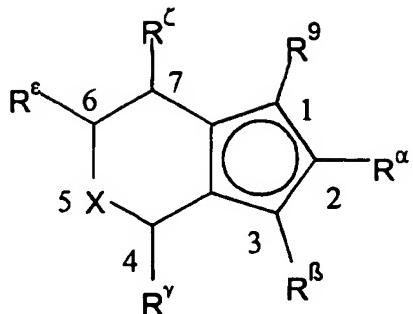
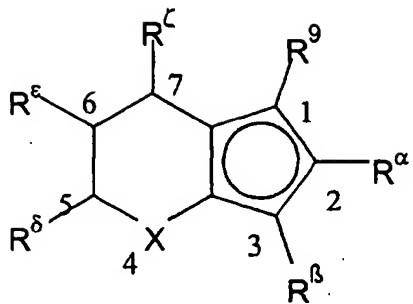
65



55

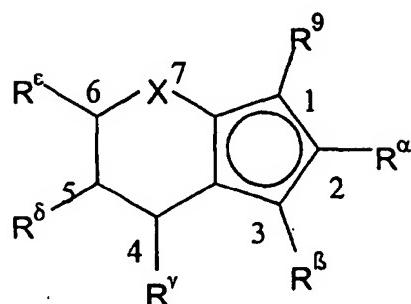
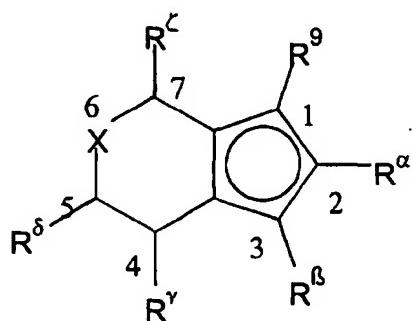
60

65



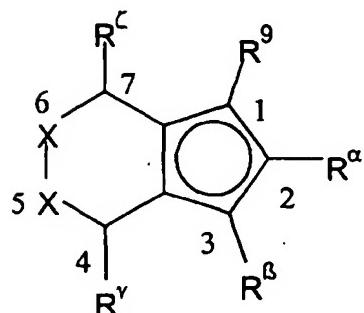
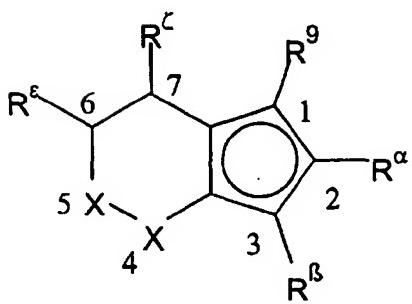
5

10



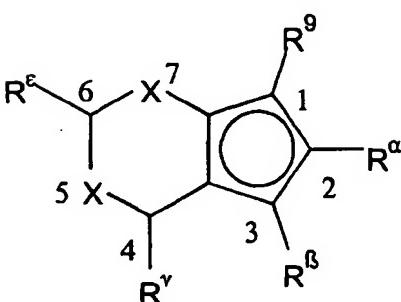
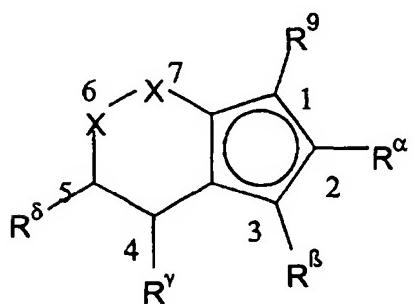
15

22

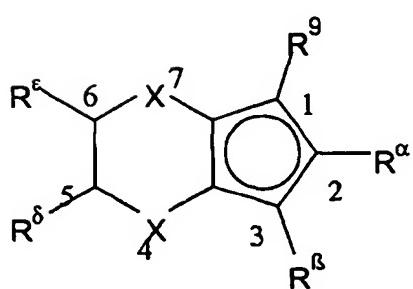
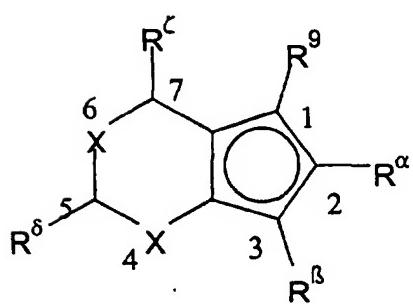


30

25



40



55

60

wobei die Heteroatomfunktionen X gleich oder verschieden sind und die Bedeutung NR^λ , PR^λ , N, O oder S haben, die Reste R^δ , R^ϵ , R^ζ und R^λ Wasserstoff sind oder die Bedeutung von R^3 haben, die Reste R^α die Bedeutung von R^3 .

und die Reste R⁸ die Bedeutung von R⁴ haben.

8. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 7, worin

M¹R¹R²: ZrCl₂, Zr(CH₃)₂,

R³, R³: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl, s-Butyl,

R⁴, R⁸, R⁴: Wasserstoff

R⁶, R⁷: Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₆ bis C₁₀-Aryl,

R⁵: p-methyl-phenyl, p-ethyl-phenyl, p-n-propyl-phenyl, p-Isopropyl-phenyl, p-n-Butyl-phenyl, p-tert-Butyl-phenyl, p-s-butyl-phenyl, p-Pentyl-phenyl, p-Hexylphenyl, p-Cyclohexyl-phenyl, p-Trimethylsilyl-phenyl, p-Adamantylphenyl, p-(F₃C)₃C-phenyl,

R⁹: Dimethylsilandiyl, Phenyl(methyl)silandiyl, Diphenylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethylen, 1-Methylethylen, 1,1-Dimethylethylen, 1,2-Dimethylethylen, 1,1,2,2-Tetramethylethylen, Dimethylmethylen, Phenyl(methyl)methylen, Diphenylmethylen,

R^a: 2-Alkyl-4-azapentalene, 2-Alkyl-5-azapentalene, 2-Alkyl-6-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-5-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-6-azapentalene, 2,5-Dialkyl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-6-azapentalene,

2,5-Dialkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-N-aryl-6-azapentalene, 2-Alkyl-4-phosphapentalene, 2-Alkyl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-6-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-4-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-4-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-4-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-6-phosphapentalene, 2-Alkyl-4-thiapentalene, 2-Alkyl-5-thiapentalene, 2-Alkyl-6-thiapentalene, 2,5-Dialkyl-4-thiapentalene, 2,5-Dialkyl-6-thiapentalene, 2-Alkyl-4-oxapentalene, 2-Alkyl-5-oxapentalene, 2-Alkyl-6-oxapentalene, 2,5-Dialkyl-4-oxapentalene oder 2,5-Dialkyl-6-oxapentalene, bedeuten.

9. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 8, in der Bedeutung von

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

DE 199 03 306 A 1

DE 199 03 306 A 1

DE 199 03 306 A 1

DE 199 03 306 A 1

Ethylen(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkonium-dichlorid	5
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylgermyldiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdi-chlorid	
Methylethyliden(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2,6-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkonium-dichlorid	10
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butylnaphthyl-indenyl)zirkoniumdi-chlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl)zirkoni-um dichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phosphapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	15
Diphenylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Methylphenylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Methylen(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylmethylen(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	20
Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
und die entsprechenden in 2- und/oder in 2,5-Position mit Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl und s-Butyl substituierten Homologen der vorstehend genannten Verbindungen.	
10. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Polyole-finen.	25
11. Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, mindestens einen Cokatalysator, mindestens einen Träger.	
12. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 11, zusätzlich enthaltend mindestens eine weitere Additivkomponente.	
13. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12.	30
14. Verwendung des Katalysatorsystems gemäß Anspruch 11 oder 12 in der Herstellung von Polyolefinen.	
15. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen in Gegen-wart eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 11 oder 12.	
	35
	40
	45
	50
	55
	60
	65